

#13

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

J

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **62246972 A**(43) Date of publication of application: **28 . 10 . 87**

(51) Int. Cl

**C09D 5/08**  
**C09D 3/72**(21) Application number: **61171186**(22) Date of filing: **21 . 07 . 86**(30) Priority: **27 . 12 . 85 JP 60298747**(71) Applicant: **DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO  
LTD NISSAN MOTOR CO LTD**(72) Inventor: **MAKI HIROHISA  
DOI TAKESHI  
WADA SHUICHI  
ITO HARUHIRO  
ONO MASAFUMI  
HATTORI TSUTOMU****(54) RUST-RESISTING PAINT FOR METALLIC  
MATERIAL**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide the titled paint which given a coating film having excellent corrosion resistance and adhesion to metallic materials, consisting mainly of a specified aq. polyurethane resin having a specified corsslink density and optionally an extender pigment.

**CONSTITUTION:** An aq. polyurethane resin (A) having a crosslink density of 0.02W1.00 per 1000 atomic weight (e.g., an anionic or cationic aq. polyurethane obtd. by reacting a polyhydroxy compd. having at least two active hydrogen atoms and an average MW of 50W100,000 or a

mixture thereof with a polyamine compd. having at least two active hydrogen atoms and an average MW of 50W100,000 with an org. polyisocyanate and a compd. having a salt-forming group and active hydrogen atoms capable of reacting with NCO groups and emulsifying the resulting polyurethane resin having a salt-forming group in water in the presence of a salt forming agent) is blended with an extender pigment (B) having a pH of not higher than 6 (e.g.,  $\text{CaCO}_3$ ) in an amount of not more than four times by weight that (on a solid basis) of the component A. If desired, a dispersant, an anti-skinning agent, an anti-foaming agent, etc., are added thereto.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-246972

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>C 09 D 5/08  
3/72

識別記号

P P X  
P H M

庁内整理番号

7224-4J  
6516-4J

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 金属材料に適用する防錆塗料

⑮ 特 願 昭61-171186

⑯ 出 願 昭61(1986)7月21日

優先権主張 ⑰ 昭60(1985)12月27日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭60-298747

⑳ 発 明 者	牧	宏	久	寝屋川市国松町32-13
㉑ 発 明 者	土	居	猛	近江八幡市中小森町89-14
㉒ 発 明 者	和	田	秀 一	京都市右京区宇多野紫橋町1番地
㉓ 発 明 者	伊	藤	晴 弘	横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉔ 発 明 者	大	野	雅 史	横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉕ 発 明 者	服	部	努	横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
㉖ 出 願 人	第一工業製薬株式会社			京都市下京区西七条東久保町55番地
㉗ 出 願 人	日産自動車株式会社			横浜市神奈川区宝町2番地
㉘ 代 理 人	弁理士 杉村 暁秀			外1名

## 明 細 書

1. 発明の名称 金属材料に適用する防錆塗料

2. 特許請求の範囲

1. (A) 架橋密度が1,000 原子量あたり0.02~1.00個である水系ポリウレタン樹脂単独  
又は、

(B) 前記水系ポリウレタン樹脂に体質顔料を前記水系ポリウレタン樹脂の固形分に対して4重量倍以下配合した混合物を主成分とすることを特徴とする金属材料に適用する防錆塗料。

2. 体質顔料が、pH 6 以上の無機質粉末である特許請求の範囲第1項記載の金属材料に適用する防錆塗料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、金属材料に適用する防錆塗料に関するものである。

(従来の技術)

従来から、金属材料用防錆塗料としては水系防

錆塗料として水系アクリル樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、水系エポキシ樹脂塗料等が挙げられ、また自動車部品を防錆する防錆塗料としては、速乾性アルキッド樹脂塗料、ラッカー型塗料又はアルキッド-メラミン系の焼付硬化型塗料等が挙げられる。これ等の塗料は、被塗物に塗装した後、常温で塗膜を乾燥するか、又は約80~150℃の比較的低い温度で乾燥している。

さらにアルキッド-メラミン系の焼付硬化型塗料の場合、塗装による塗膜を焼付している。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、上記水系樹脂塗料を塗装した金属材料でも耐食性が不十分であり、錆の発生、密着性の低下に伴うふくれ、又ははがれの発生等がみられ、また焼付硬化型塗料を塗装した鋳物、鍛造部品においては、表面に酸化スケールが形成されており塗膜の密着性が悪い、表面の粗れが大きく塗膜厚が不均一になりやすい、熱容量が大きいものが多く均一な焼付が難しい等による耐食性の低下、例えば塩水噴霧試験で48時間以内で発錆等

が認められるという問題点があった。

さらに水系ポリウレタン樹脂は、他の水系アルキッド樹脂、アクリル樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、エポキシ樹脂等と比較して、耐薬品性、耐摩耗性、耐屈曲性等に優れていることはよく知られているが、金属材料に対する防錆塗料としては、価格が高いため一般の金属材料用防錆塗料として使用されていなかったのが実情である。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、上記問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、本発明を提供するに至ったものである。すなわち、本発明は

(A) 架橋密度が1,000 原子量あたり0.02~1.00 個である水系ポリウレタン樹脂単独

又は、

(B) 前記水系ポリウレタン樹脂に体質顔料を前記水系ポリウレタン樹脂の固形分に対して4重量倍以下配合した混合物を主成分とすることを特徴とする金属材料に適用する防錆塗料に関するものである。

レタン樹脂、

(3) 平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用並びに有機ポリイソシアネートから合成されるポリウレタン樹脂を、アニオン、カチオン、ノニオン性等の界面活性剤を添加した水中で強制的に乳化させた水系ポリウレタン樹脂等が挙げられる。

かかる前記(1)、(2)及び(3)項において、平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物としては、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ビスフェノールA、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、それらのアルキレン誘導体又はそれらのエステル化物；

ポリ(オキシエチレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキシプロピレンエーテル)ポリオール、ポリ(オキエチレンプロピレンエーテル)ポリオー

ル、本発明に使用される水系ポリウレタン樹脂としては、

(1) 平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用、有機ポリイソシアネート、並びにNCO基と反応性の活性水素原子及び塩形成基を有する化合物から剛性される塩形成基を有するポリウレタン樹脂を、塩形成剤を使用することにより、公知の方法で水中に混合乳化させたアニオン性、又はチオン性水系ポリウレタン樹脂、

(2) 平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有ポリヒドロキシ化合物又は前記ポリヒドロキシ化合物と平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物の併用、有機ポリイソシアネート、並びにモノアルコール又は多価アルコールのエチレンオキサイド単独もしくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物から合成されるノニオン性水系ポリウ

ル、ポリマーポリオール、ポリエステルポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセターポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ヒマシ油ポリオール等のポリオール化合物等が、

平均分子量50~100,000 で2個以上の活性水素原子含有多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の低分子量多価アミン；エポキシアミンアダクト体又はポリアミド樹脂等の高分子量多価アミン化合物等が、それぞれ挙げられる。

前記ポリヒドロキシ化合物又は多価アミン化合物は、平均分子量が50~100,000であることが必要である。前記ポリヒドロキシ化合物又は多価アミン化合物の平均分子量が50~100,000の範囲より外れた場合、本発明の目的は達成されない。

次に有機ポリイソシアネートとしてはナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等あらゆる芳香族、脂肪族、脂環族系のイソシアネート類の単独もしくは混合物が挙げられる。

次に NCO基と反応性の活性水素原子及び塩形成基を有する化合物及びそれに対応する塩形成剤としては、

①塩形成性のカルボン酸又はスルホン酸基を持つ化合物及び対応する塩形成剤、

②酸で中和可能な第4級又は第3級基になり得る基を持つ化合物及び対応する塩形成剤、

③第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物及び対応する塩形成剤等が挙げられる。

塩形成性のカルボン酸又はスルホン酸基を持つ

化合物としては、例えばグリコール酸、リンゴ酸、グリシン、アミノ安息香酸、アラニン、ジメチロールプロピオン酸等のヒドロキシ酸、アミノカルボン酸、多価ヒドロキシ酸類やタウリン、2-ヒドロキシエタンスルホン酸等のアミノスルホン酸、ヒドロキシルスルホン酸類等が、それに対応する塩形成剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の1価の金属水酸化物やアンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の3級アミン化合物等が挙げられる。

酸で中和可能な第4級又は第3級基になり得る基を持つ化合物としては、例えばN,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のアルコキシル化アミン類やN-メチル-N-(3-アミノプロピル)-エタノールアミン、N,N-ジメチルヒドラジン等のアミノアルコール類やアミン類等が、それに対応する塩形成剤としては例えば塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、メチルクロライド、ベンジルクロライド等の有機及び無機酸類並びに反応性ハロゲン原子を有する化合物が挙げられる。

第4級化反応を起こすハロゲン原子又は相当する強酸のエステルを含有する化合物としては例えば、2-クロロエタノール、2-ブロムメタノール等が、

それに対応する塩形成剤としては、例えば3級アミン、スルフィド類、フォスフィン類等が挙げられる。

次にモノアルコール又は多価アルコールのエチレンオキサイド単独もしくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物におけるモノアルコールとしては、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ラウリルアルコール等が、

多価アルコールとしては、前記多価アルコール等が、それぞれ挙げられる。

次にアニオン、カチオン、ノニオン性等の界面活性剤としては通常、界面活性剤の分野で使用されているものが挙げられる。

本発明に使用される水系ポリウレタン樹脂は、架橋密度が、1000原子量あたり0.02~1.00個であ

ることが必要である。

水系ポリウレタン樹脂の架橋密度が1000原子量あたり0.02~1.00個の範囲より外れた場合、本発明の目的は達成されない。

ここで、本発明に言う架橋密度とは、例えば次のような計算から導きだされるものである。すなわち、分子量 $MW_1$ 、官能基数 $F_1$ の活性水素原子含有化合物 $W_1$ gと、分子量 $MW_2$ 、官能基数 $F_2$ の活性水素原子含有化合物 $W_2$ gと、

-----

分子量 $MW_{n-1}$ 、官能基数 $F_{n-1}$ の活性水素原子含有化合物 $W_{n-1}$ gと、分子量 $MW_n$ 、官能基数 $F_n$ の有機ポリイソシアネート $W_n$ と反応せしめてえられる水系ポリウレタン樹脂の1000原子量あたりの架橋密度は

次式

$$CD = \frac{(W_1(F_1-2)/MW_1) + (W_2(F_2-2)/MW_2) + \dots + (W_n(F_n-2)/MW_n)}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} \times 1000$$

で計算される。

本発明に使用される体質顔料としては、炭酸カルシウム、タルク、水酸化アルミニウム、ジークライト、ケイ石粉、ケイ酸土、マイカ、グラファイト、バーライト、ベントナイト、石棉、雲母、ドロマイト、硫酸カルシウム、ゼオライト、アタパルガイド等が挙げられ、特にpH 6以上の体質顔料が好ましい。

pHが6未満の体質顔料の場合、被着体界面の酸化を促進し、防錆力を低下させるため好ましくない。

本発明の塗料を適用する金属材料としては、土木、建築又は電気機器用金属材料、車輛用金属材料並びに自動車部品の金属材料等が挙げられる。前者の金属材料としては、土木材料、建築材料、電気及び電子工業品等のパイプ類、金属加工部品、各種金属材料等、さらに前記用途における鉄、鋳鉄、ダクタイル鋳鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、ベリリウム、チタニウム、マグネシウム及びステンレス等の合金類、トタン、ブリキ等の各種メッキ類又はそれらのリン酸塩、クロム酸塩等の表面

ない。

本発明においては、防錆力の不足を補うために、一般的な防錆顔料の使用や、着色剤としてのカーボン等の着色顔料、添加剤としてのコロイダルシリカ等の無機質粉末を一部併用することも可能である。

さらに、体質顔料の無機質粉末を安定分散させるため各種分散剤、塗料を調合する際の皮張り防止剤、レベリング剤、消泡剤、増膜助剤等の各種添加剤を目的にあった性状にするために性能を低下させない範囲以内で配合することも可能である。

本発明の水系防錆塗料を金属材料へ塗装する方法としては、スプレー方法、浸漬処理方法、刷毛塗り法、ローラーコーター方式等種々の塗装方法が挙げられる。

本発明の塗料を金属材料に塗布することにより耐水性、耐塩水性等の耐食性に優れた塗装物が得られ、自動車部品への利用が可能となるものである。

処理品等が挙げられる。また後者の車輛用及び自動車部品の金属材料としては、鉄、鋳物または鍛造品、例えばブレーキドラム、ナックルアーム、ブレーキマスターシリンダー、コンプレッサークラケット、スタビライザー、スタアリングダックスピン等が挙げられる。

本発明の防錆塗料は、前記架橋密度が1,000 原子量あたり0.02~1.00個である水系ポリウレタン樹脂単独又は、前記水系ポリウレタン樹脂に前記体質顔料を前記水系ポリウレタン樹脂の固形分に対して4重量倍以下配合した混合物を主成分とする水系防錆塗料で、これを前記金属材料に塗布するものである。

水系ポリウレタン樹脂に体質顔料を配合する場合、体質顔料は水系ポリウレタン樹脂の固形分に対して、4重量倍以下であることが必要である。

体質顔料が、4重量倍を超えると塗膜自体の透水性が非常に大きくなり、体質顔料のバインダーとなる水系ポリウレタン樹脂濃度が不足するため、耐水性劣化が大きく、耐衝撃性も低下し好ましく

#### (実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、それらの実施例に拘束されるものではない。

#### 合成例 1

ポリブチレンアジペート(MW 2000、2.0官能) 70重量部、1,6-ヘキサジオール(MW 2000、2.0官能) 20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能) 3重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW 134、2.0官能) 6.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222、2.0官能) 70重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.132である。

#### 合成例 2

ポリブチレンアジペート(MW 2000、2.0官能) 70重量部、1,6-ヘキサジオール(MW 118、2.0官能) 20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能) 10重量部、ジメチロールプロピオン酸

(MW 134、2.0官能)6.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222、2.0官能)95重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチレンテトラミン(MW146、4.0官能)4.6重量部、及びトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.66である。

#### 合成例 3

ポリブチレンアジベート(MW 2000、2.0官能)70重量部、1,6-ヘキサジオール(MW 118、2.0官能)20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)0.2重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW 134、2.0官能)6.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222、2.0官能)65重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.009である。

#### 合成例 4

ポリブチレンアジベート(MW 2000、2.0官能)

の架橋密度は0.344である。

#### 合成例 6

ポリカプロラクトンポリオール(MW 2000、2.0官能)70重量部、ジエチレングリコール(MW 106、2.0官能)10重量部、グリセリン(MW 92、3.0官能)5重量部、ポリエチレングリコール(MW 2000、2.0官能)20重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MW 250、2.0官能)65重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これを水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.320である。

#### 合成例 7

ポリブチレンアジベート(MW 2000、2.0官能)80重量部、1,6-ヘキサジオール(MW 118、2.0官能)15重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)4重量部、N-メチルジエタノールアミン(MW119、2.0官能)10重量部、イソホロンジイソシアネート(MW222、2.0官能)73重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これを蟻酸を含有した水中に混合乳化した。

70重量部、1,6-ヘキサジオール(MW 118、2.0官能)20重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)20重量部、ジメチロールプロピオン酸(MW 134、2.0官能)6.5重量部、イソホロンジイソシアネート(MW 222、2.0官能)140重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、これをトリエチレンテトラミン(MW 146、4.0官能)11.2重量部、及びトリエチルアミンを含有した水中に混合乳化したが乳化中にゲル化した。この水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は1.13である。

#### 合成例 5

ポリテトラメチレングリコール(MW 1000、2.0官能)70重量部、1,4-ブタンジオール(MW 90、2.0官能)15重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)7重量部、ヘキサメチレンイソシアネート(MW 168、2.0官能)60重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、タウリン-水酸化ナトリウム水溶液を混合した後、水中に混合乳化した。この水系ポリウレタン樹脂

水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.163である。

#### 合成例 8

ポリエチレンアジベート(MW 1000、2.0官能)90重量部、ジエチレングリコール(MW 106、2.0官能)10重量部、トリメチロールプロパン(MW134、3.0官能)5重量部、トリレンジイソシアネート(MW174、2.0官能)50重量部からなるイソシアネートプレポリマーをアセトン中で合成後、ノニオン性界面活性剤を含有した水中に混合乳化した。水系ポリウレタン樹脂の架橋密度は0.241である。

#### 実施例 1

第1表に示すように合成例1～8の各水系ポリウレタン樹脂塗料(固形分)60重量部に対してpH 9.2の炭酸カルシウム20重量部、pH 9.5のタルク20重量部、着色顔料としてカーボン7重量部を混合してボールミルで24時間分散してNo.1～8の塗料を得た。これ等の塗料を夫々冷間圧延鋼板に20ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較のため比較例イ、ロの塗料を冷間圧延

鋼板に20ミクロンとなるようにスプレー塗布し、  
80℃強制乾燥したものを実験片とした。

比較例ハ、ニの塗料は、水系ポリウレタン樹脂  
の架橋密度が本発明範囲外で大きいもの、及び小  
さいものである。

上記各試験片につき次に示す試験方法で、40℃  
耐温水性、塩水噴霧試験および耐衝撃試験を行い、  
得た結果を第1表に示す。

#### 試験方法

40℃耐温水性 — 40℃の温水に 120時間浸漬、

塩水噴霧試験 — 塩水を 300時間噴霧、

耐衝撃試験 — デュポン(Dupont)6mm(1/4inch)、

1Kg.50cm、

第 1 表

塗料No 項 目		1	2	3	4	5	6	比較例イ	比較例ロ	比較例ハ	比較例ニ
水系 ポリ ウレ タン 樹脂	種類	合成例 1	合成例 2	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	水系アルキ ッド樹脂	水系アクリ ル樹脂	合成例 4	合成例 3
	架橋 密度	0.132	0.66	0.344	0.320	0.163	0.241	—	—	1.13	0.009
40℃ 耐温水性		良好	良好	わずかに 白化	わずかに 白化	わずかに 白化	わずかに 白化	白化大 全面ふくれ	白化大 全面ふくれ	乳化時 ゲル化	わずかに白化 1部ふくれ
塩水 噴霧試験		優秀	優秀	良好	良好	良好	1部 ふくれ	全面ふくれ 錆発生大	全面ふくれ 錆発生大		全面ふくれ 若干錆発生
耐衝撃性 試験		良好	良好	良好	良好	良好	良好	ひび発生	ひび発生		良 好

## 実施例 2

第2表に示すように合成例1の水系ポリウレタン樹脂単独、又は水系ポリウレタンと体質顔料の併用物に、カーボンを混合後、ボールミルで24時間分散したものを冷間圧延鋼板に20ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較例ホの塗料は体質顔料の量が本発明の範囲外に多いものである。

上記各試験片につき実施例1と同様にして40℃耐温水性、塩水噴霧試験および耐衝撃試験を行い、得た結果を第2表に示す。

第 2 表

塗料No		7	8	9	10	11	12	13	比較例ホ
項 目	水 系 ポリウレタン 樹脂	合成例 1 100重量部	合成例 1 70重量部	合成例 1 40重量部	合成例 1 50重量部	合成例 1 50重量部	合成例 1 50重量部	合成例 1 50重量部	合成例 1 15重量部
	使用量 架橋密度	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132
体質顔料	種類	—	炭酸カルシウム 9.2	炭酸カルシウム 9.2	炭酸カルシウム 9.2	タルク 9.5	水酸化アルミニウム 7.0	シリカ 4.0	炭酸カルシウム 9.2
	pH 使用量	—	30重量部	60重量部	50重量部	50重量部	50重量部	50重量部	85重量部
他の添加剤		カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部	カーボン 7重量部
40℃耐温水性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	わずかに白化	全面ふくれ
塩水噴霧試験		一部ふくれ発生	優秀	優秀	優秀	優秀	一部ふくれ	全面錆発生	全面錆発生
耐衝撃性試験		良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	ひび発生

実施例 3

実施例 1 において得た塗料 No. 1 ~ 6 を夫々紡物テストピースに 20 ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較のため第 1 表の比較例イ、ロの塗料を、紡物テストピースに 20 ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

比較例ハ、ニの塗料は、水系ポリウレタン樹脂の架橋密度が本発明範囲外で大きいもの、及び小さいものである。

上記各試験片につき実施例 1 に記載した試験方法で 40℃耐温水性および塩水噴霧試験を行い、得た結果を第 3 表に示す。

第 3 表

塗料 No.		1	2	3	4	5	6	比較例イ	比較例ロ	比較例ハ	比較例ニ
項 目	種類	合成例 1	合成例 2	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	水系アルキッド樹脂	水系アクリル樹脂	合成例 4	合成例 3
	架橋密度	0.132	0.66	0.344	0.320	0.163	0.241	—	—	1.13	0.009
40℃耐温水性		異常なし	異常なし	わずかに白化	わずかに白化	わずかに白化	わずかに白化	白化大全面ふくれ	白化大全面ふくれ	乳化時 ゲル化	わずかに白化 1 部ふくれ
塩水噴霧試験		異常なし	異常なし	5%以内の発錆	5%以内の発錆	約 5%の発錆	約 5%の発錆	全面ふくれ錆発生大	全面ふくれ錆発生大		10%以内の発錆

## 実施例 4

実施例 2 において得た塗料 No. 7 ~ 13 を夫々紡物テストピースに 20 ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

尚、比較のため第 2 表の比較例ホの塗料を紡物テストピースに 20 ミクロンとなるようにスプレー塗布し、80℃強制乾燥したものを試験片とした。

これ等の試験片につき実施例 3 と同様の試験を行い、得た結果を第 4 表に示す。

第 4 表

塗料 No.		7	8	9	10	11	12	13	比較例ホ
項目	使用量	合成例 1 100 重量部	合成例 1 70 重量部	合成例 1 40 重量部	合成例 1 50 重量部	合成例 1 50 重量部	合成例 1 50 重量部	合成例 1 50 重量部	合成例 1 15 重量部
	架橋密度	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132	0.132
体質顔料	種類 pH 使用量	—	炭酸カルシウム 9.2 30 重量部	炭酸カルシウム 9.2 60 重量部	炭酸カルシウム 9.2 50 重量部	タルク 9.5 50 重量部	水酸化アルミニウム 7.0 50 重量部	カオリン 4.0 50 重量部	炭酸カルシウム 9.2 85 重量部
他の添加剤		カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部	カーボン 7 重量部
40℃耐温水性		異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	わずかに白化	全面ふくれ
塩水噴霧試験		一部ふくれ発生	異常なし	5%以内の錆発生	5%以内の錆発生	5%以内の錆発生	一部ふくれ	全面錆発生	全面錆発生

(発明の効果)

以上説明してきたように、本発明の防錆塗料は特定の水系ウレタン樹脂単独又はこれに体質顔料を特定量配合した混合物を主成分としたことにより、金属材料に塗布した場合均一で密着性がよく耐食性の優れた塗膜が得られるという効果が得られる。

特 許 出 願 人 第 一 工 業 製 菓 株 式 会 社

特 許 出 願 人 日 産 自 動 車 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 杉 村 暁 秀

同 弁 理 士 杉 村 興 作

